I. ÜBER FLUORIERTE SAURE JODATE
UND
ÜBER EIN FLUORIERTES CÄSIUMPERJODAT.

II. ÜBER DOPPELSALZE VOM FERRIFLUORID BEZW. ALUMINIUMFLUORID MIT FLUORIDEN ZWEIWERTIGER METALLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNCHEN

VORGELEGT

AM 1. JUNI 1899

VON

OTTO KÖPPEN

AUS

ITZEHOE
(HOLSTEIN).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

LEIPZIG
DRUCK VON METZGER & WITTIG
1899.

MEINEN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, für das Wohlwollen und Interesse, welches er meinen Studien und besonders der vorliegenden Untersuchung jeder Zeit entgegenbrachte, sowie Herrn Privatdozent Dr. R. F. Weinland, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Bei ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Flufssäure auf die Alkalijodate hatten R. F. Weinland und O. Lauenstein[1] beobachtet, dafs vom Kalium sowohl die normalen als die sauren Jodate (Di- und Trijodat) in fluoriertes normales Jodat der Formel JO_2Fl_2K übergehen. Aus der Lösung von Cäsiumjodat in Flufssäure hatten sich dagegen zuerst fluorhaltige, jodsäurereichere Krystalle, als dem Fluorjodat, JO_2Fl_2Cs, entspricht, ausgeschieden und erst dann dieses normale fluorierte Salz.

Im folgenden sind die Ergebnisse einer Untersuchung über diese jodsäurereicheren Krystalle beschrieben. Es fand sich, dafs sie ein Cäsiumdijodat vorstellen, in welchem 2 Atome Sauerstoff durch 4 Atome Fluor ersetzt sind. Ein solches Salz liefs sich auch vom Rubidium darstellen. Ein fluoriertes Trijodat konnte nicht erhalten werden.

Dieselben Autoren[2] hatten ferner gefunden, dafs die Perjodate durch Einwirkung von Flufssäure nicht fluoriert werden. Kaliumperjodat, JO_4K, hatte sich aus einer Lösung in Flufssäure unverändert wieder ausgeschieden. Nachdem aber bei den sauren Jodaten beobachtet worden war, dafs die Cäsiumsalze sich gegen Flufssäure anders als die Kaliumsalze verhalten können, wurde auch das Cäsiumperjodat, JO_4Cs, daraufhin untersucht. Es zeigte sich, dafs zwar kein Sauerstoffatom darin durch Fluor ersetzbar ist, dafs sich aber Fluorwasserstoff unter Aufrichtung doppelt an das Jod gebundener Sauerstoffatome daran anzulagern im stande ist.

Schliefslich enthält die vorliegende Abhandlung noch die Beschreibung einer Anzahl von Doppelsalzen vom Ferri- und Aluminiumfluorid mit Fluoriden zweiwertiger Metalle.

---

[1] R. F. Weinland und O. Lauenstein, *Z. anorg. Chem.* (1899) **20**, 30.

[2] l. c., S. 38.

I.

Über fluorierte saure Jodate und über ein fluoriertes Cäsiumperjodat.

A. Über fluorierte saure Jodate.

1. Cäsiumtetrafluordijodat, $JO_2Fl_2Cs.JO_2Fl_2H.2H_2O$.

In Verfolgung der oben erwähnten Beobachtung, dafs sich aus einer Lösung von Cäsiumjodat in Flufssäure zuerst jodsäurereichere Krystalle, als einem Derivat des Cäsiumjodats JO_3Cs entspricht, ausschieden, wurde gefunden, dafs das Cäsium viel mehr als zur Bildung des normalen Difluorjodats zur Bildung eines vierfach fluorierten Dijodats geneigt ist. Man erhält dieses letztere aus Lösungen von Cäsiumdijodat, Cäsiumtrijodat, Cäsiumtrijodat + 2 Mol. Jodsäure, in Flufssäure von 20—60%, und immer in sehr guter Ausbeute; aber auch die ersten Krystallisationen der flufssauren Lösung von Cäsiumjodat und sogar von Cäsiumjodat + 1 Mol. Cäsiumfluorid bestehen aus diesem Salz. Aus einer Lösung von $CsJO_3$ + 1 Mol. CsFl in 15% Flufssäure erhält man dagegen sogleich das normale fluorierte Jodat, JO_2Fl_2Cs.

	Gefunden:	Berechnet:
J	= 38.5 %	38.47 %
Fl	= 11.2 „	11.52 „

Die aus den verschiedenen Lösungen sich ausscheidenden Krystalle des Tetrafluordijodats zeigen indessen keine übereinstimmende Form und besitzen einen (zwischen 8—11%) schwankenden Wassergehalt; nur Jod, Cäsium und Fluor stehen bei allen im Verhältnis von 2 : 1 : 4. Im allgemeinen zeigen die aus verdünnter Flufssäure (von 20—30%) zu erhaltenden Salze einen höheren Wassergehalt und eine prismatische Form, die aus konzentrierter Flufssäure (von 40—60%) auskrystallisierten einen niedrigeren Wassergehalt und eine plattige Form. (Ein gröfserer Zusatz von Jodsäure wirkt auch auf stärkere Flufssäure, da diese die Jodsäure fluoriert, schwächend, und man erhält aus diesen Lösungen das prismatische Salz.)

Um ein Salz von konstantem Wassergehalt (2 Mol.) darzustellen, mufs man entweder auf irgend eine Weise erhaltenes Tetrafluordijodat aus 40- oder (besser) 60%iger Flufssäure umkrystallisieren, oder man mufs Cäsiumdijodat in Flufssäure von mindestens 40% lösen, und diese Lösung im Exsiccator über Calciumoxyd verdunsten lassen. Das auf diese Weise sich langsam ausscheidende Salz bildet teils einzelne, dicke, plattenförmige, ungleich sechsseitige Krystalle, teils aus dünnen Platten geschichtete Aggregate. Kühlt

man die obige Lösung behufs rascher Krystallisation mit einer Kältemischung ab, so erhält man das Salz mikrokrystallinisch, aber von demselben Wassergehalt.

Das aus verdünnter Flufssäure auskrystallisierende Salz besitzt dagegen, wie erwähnt, flach prismatische Form und einen höheren, wechselnden Wassergehalt; meist sind die so erhaltenen Krystalle auch trübe, vermutlich infolge eingeschlossener Mutterlauge, und daher würde dann auch der wechselnde Wassergehalt rühren.

Da in den einfachen Jodaten immer nur 1 Atom Sauerstoff durch Fluor ersetzt ist, ist es wohl gerechtfertigt, anzunehmen, dafs bei dem vierfach fluorierten Cäsiumdijodat in jedem Mol. Jodsäure je 1 Atom Sauerstoff durch Fluor ersetzt ist:

$$JO_2Fl_2Cs.JO_2Fl_2H.2H_2O.$$

Es ist bemerkenswert, dafs das Cäsium und, wie fernerhin gefunden wurde, auch das Rubidium zur Bildung eines solchen Salzes befähigt sind, während beim Kalium und Ammonium nur das normale Jodat sich fluorieren läfst. Ein fluoriertes Cäsiumtrijodat scheint nicht zu existieren, denn selbst aus einer Lösung von 1 Mol. Cäsiumtrijodat + 2 Mol. Jodsäure in Flufssäure scheidet sich, wie oben erwähnt, das beschriebene Salz aus.

Das Salz enthält im Gegensatz zu den einfachen fluorierten Jodaten Krystallwasser. Dieses haftet indessen nur sehr lose, denn das Salz verwittert an der Luft rasch, wobei es übrigens auch Flufssäure abgiebt; dabei behält es seine Gestalt bei. (Hat man daher Krystalle von Cäsiumdifluorjodat und Cäsiumtetrafluordijodat neben einander, so erkennt man die letzteren leicht daran, dafs sie an der Luft schnell verwittern.)

Wasser löst das Salz langsam zu einer stark flufssauren Lösung.

Analyse.

Die Salze I und II stellen aus 60 %iger Flufssäure langsam umkrystallisiertes Tetrafluordijodat dar; Salz III ist ebenso erhalten worden, aber bei rascher Krystallisation (unter Abkühlung).

Die Salze IV und V waren aus Lösungen von Cäsiumdijodat in 40 %iger Flufssäure direkt auskrystallisiert.

Salz VI ist aus einer Lösung von Cäsiumjodat in 20 %iger Flufssäure erhalten worden.

Salz VII war aus einer Lösung von Cäsiumtrijodat in 40 %iger Flufssäure auskrystallisiert; Salz VIII aus einer solchen von Cäsiumtrijodat + 2 Mol. Jodsäure.

Salz IX stellt eine erste Krystallisation aus einer Lösung von Cäsiumjodat in 40 %iger Flufssäure vor; Salz X eine ebensolche aus einer Lösung von Cäsium jodat + 1 Mol. Cäsiumfluorid in 40 %iger Flufssäure.

I. 0.2624 g Substanz verbrauchten zur Sättigung der freien Säure der wässerigen Lösung 23.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge. Da Jod und Cäsium sich in dem Salze wie 2 : 1 verhalten, ist die Hälfte der Jodsäure noch ungebunden; zu ihrer Neutralisation sind 4.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge nötig. Zieht man diese von der Gesamtzahl, 23.6, ab, so entspricht der Rest, 18.7, der Flufssäure = 13.7 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchten 55.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.9 % J.

0.7734 g Substanz lieferten 0.2480 g Cs_2SO_4 = 23.6 % Cs.

0.4096 g „ „ beim schwachen Glühen mit Bleioxyd 0.0366 g H_2O = 8.9 % H_2O.

II. 0.4322 g Substanz verbrauchten zur Bindung der freien Säure der wässerigen Lösung 38.45 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 7.7 ccm der Jodsäure, der Rest, 30.75 ccm, kommt auf Rechnung der Flufssäure = 13.5 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 91.4 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.8 % J.

0.7806 g Substanz lieferten 0.2510 g Cs_2SO_4 = 23.6 % Cs.

0.4598 g „ „ 0.0404 g H_2O = 8.8 % H_2O.

III. 0.2984 g Substanz verbrauchten 26.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 5.2 ccm der Jodsäure, der Rest, 21.0 ccm, der Flufssäure = 13.5 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 62.35 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.8 % J.

0.6000 g Substanz lieferten 0.0506 g H_2O = 8.4 % H_2O.

IV. 0.7930 g Substanz verbrauchten 70.4 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 14.1 ccm der Jodsäure, der Rest, 56.3 ccm, der Flufssäure = 13.5 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 167.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.7 % J.

0.6824 g Substanz lieferten 0.2198 g Cs_2SO_4 = 23.7 % Cs.

0.4340 g „ „ 0.0386 g H_2O = 8.9 % H_2O.

V. 0.3974 g Substanz verbrauchten 35.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 7.1 ccm der Jodsäure, der Rest, 28.5 ccm, der Flufssäure = 13.7 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 84.0 ccm $^1/_{10}$ norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.7 % J.

0.5426 g Substanz lieferten 0.1726 g Cs_2SO_4 = 23.4 % Cs.

0.3534 g „ „ 0.0320 g H_2O = 9.0 % H_2O.

VI. 0.3638 g Substanz verbrauchten 29.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 6.0 ccm der Jodsäure, der Rest, 23.9 ccm, der Flufssäure = 12.5 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 75.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 43.7 % J.

0.2348 g Substanz lieferten 0.0238 g H_2O = 10.1 % H_2O.

Darnach verhalten sich in dem Salz J : Fl : H_2O = 1 : 1.9 : 1.6.

VII. 0.4812 g Substanz verbrauchten 42.0 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 8.4 ccm der Jodsäure, der Rest, 33.6 ccm, der Flufssäure = 13.3 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 101.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.5 % J.

0.3252 g Substanz lieferten 0.0318 g H_2O = 9.8 % H_2O.

Darnach verhalten sich in dem Salz $J : Fl : H_2O = 1 : 2.0 : 1.5$.

VIII. 0.3124 g Substanz verbrauchten 26.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 5.4 ccm der Jodsäure, der Rest, 21.4 ccm, der Flufssäure = 13.0 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 68.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 44.3 % J.

0.1640 g Substanz lieferten 0.0168 g H_2O = 10.2 % H_2O.

Darnach verhalten sich in dem Salz $J : Fl : H_2O = 1 : 1.96 : 1.6$.

IX. 0.3388 g Substanz verbrauchten 29.35 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 5.9 ccm der Jodsäure, der Rest, 23.45 ccm, der Flufssäure = 13.2 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 72.1 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 45.0 % J.

Darnach verhält sich in dem Salz $J : Fl = 1 : 1.96$.

X. 0.3064 g Substanz verbrauchten 21.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 4.3 ccm der Jodsäure, der Rest, 17.4 ccm, der Flufssäure = 13.4 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 66.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 45.9 % J.

Darnach verhält sich in dem Salz $J : Fl = 1 : 1.95$.

Berechnet für $JO_2Fl_2Cs.JO_2Fl_2H.2H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	
J	= 45.02 %	44.9	44.8	44.8	44.7	44.7	%
Fl	= 13.48 „	13.7	13.5	13.5	13.5	13.7	„
O	= 9.93 „	8.9[1]	9.3[1]	—	9.2[1]	9.2[1]	„
Cs	= 23.58 „	23.6	23.6	—	23.7	23.4	„
H_2O	= 7.99 „	8.9	8.8	8.4	8.9	9.0	„
	100.00 %	100.0	100.0	—	100.0	100.0	%

2. Rubidiumtetrafluordijodat, $JO_2Fl_2Rb.JO_2Fl_2H.2H_2O$.

Auch das Rubidium ist zur Bildung eines vierfach fluorierten Dijodats befähigt. Dieses erhält man aber nur aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Rubidiumfluorid wenigstens 2 Mol. Jodsäure enthalten, und aufserdem nur bei Anwendung von mindestens 40 %iger Flufssäure. Aus schwächerer Flufssäure oder jodsäureärmeren Lösungen

[1] Differenz.

scheidet sich das einfache Rubidiumdifluorjodat, JO_2Fl_2Rb, aus. Ebenso läfst es sich nur aus Flufssäure der angegebenen Konzentration umkrystallisieren; aus schwächerer Säure erhält man das Rubidiumdifluorjodat.

Es entspricht dies der Stellung des Rubidiums zwischen Kalium und Cäsium. Das letztere bildet das vierfach fluorierte Dijodat leicht und unter den verschiedensten Umständen; das Rubidium bildet es nur unter bestimmten Bedingungen; das Kalium ist nicht mehr im stande dazu. Auch Natrium und Ammonium liefern selbst bei grofsem Überschufs an Jodsäure kein fluoriertes saures Jodat.

Das Rubidiumtetrafluordijodat bildet wie das entsprechende Cäsiumsalz plattige Krystalle und gleicht jenem auch im übrigen durchaus.

Analyse.

Salz I wurde aus einer Lösung von Rubidiumdijodat in 40%iger, Salz II aus einer solchen von Rubidiumdijodat in 60%iger, Salz III aus einer solchen von Rubidiumtrijodat in 40%iger, Salz IV aus einer solchen von Rubidiumtrijodat in 60%iger Flufssäure erhalten.

I. 0.4816 g Substanz verbrauchten zur Bindung der freien Säure der wässerigen Lösung 45.65 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 9.13 ccm der Jodsäure, der Rest, 36.52 ccm, kommt auf Rechnung der Flufssäure = 14.4 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 111.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 49.1 % J.

1.6270 g Substanz lieferten 0.4180 g Rb_2SO_4 = 16.4 % Rb.
0.4870 g „ „ 0.0464 g H_2O = 9.5 % H_2O.

II. 0.3324 g Substanz verbrauchten 31.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 6.3 ccm der Jodsäure, der Rest, 25.4 ccm, der Flufssäure = 14.5 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 77.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 49.4 % J.

III. 0.3906 g Substanz verbrauchten 36.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 7.36 ccm der Jodsäure, der Rest, 29.44 ccm, der Flufssäure = 14.3 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 90.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 49.2 % J.

0.6676 g Substanz lieferten 0.1734 g Rb_2SO_4 = 16.6 % Rb.
0.6072 g „ „ 0.0576 g H_2O = 9.4 % H_2O.

IV. 0.5170 g Substanz verbrauchten 49.1 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; hiervon entsprechen 9.8 ccm der Jodsäure, der Rest, 39.3 ccm, der Flufssäure = 14.5 % Fl.

Dieselbe Substanz verbrauchte 120.3 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 49.2 % J.

0.7550 g Substanz lieferten 0.195 g Rb_2SO_4 = 16.5 % Rb.

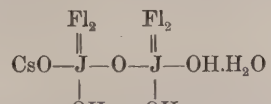
0.5678 g „ „ 0.0546 g H_2O = 9.6 % H_2O.

Berechnet für $JO_2Fl_2Rb.JO_2Fl_2H.2H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
J	= 49.16 %	49.1	49.4	49.2	49.2 %
O	= 10.84 „	10.6[1]	—	10.5[1]	10.2[1] „
Fl	= 14.72 „	14.4	14.5	14.3	14.5 „
Rb	= 16.55 „	16.4	—	16.6	16.5 „
H_2O	= 8.73 „	9.5	—	9.4	9.6 „
	100.00 %	100.0		100.0	100.0 %

Nimmt man für die Dijodate und Trijodate die Blomstrand'sche[2] Auffassung dieser Salze an, wonach sie als normales Jodat anzusehen sind, an welches sich unter Aufrichtung eines oder beider doppelt an das Jod gebundenen Sauerstoffatome 1, bezw. 2 Mol. Jodsäure angelagert haben:

Alkalijodat Jodsäure Alkalidijodat, $JO_3Me.JO_3H$,

so sind in dem Dijodat noch drei doppelt an das Jod gebundene Sauerstoffatome vorhanden. Von diesen wären zwei durch vier Fluoratome ersetzt. Da auch in die einfachen Jodate nur für ein Sauerstoffatom Fluor eintritt, ist es wahrscheinlich, dafs nicht sämtliche vier Fluoratome an einem Jodatom haften, sondern auf beide verteilt sind. Da die Salze aufserdem Krystallwasser enthalten, ist das dritte dieser Sauerstoffatome jedenfalls hydroxyliert, z. B.



Cäsiumtetrafluordijodat, $JO_2Fl_2Cs.JO_2Fl_2H.2H_2O$.

B. Über ein fluoriertes Cäsiumperjodat, $2JO_4Cs.3HFl.H_2O$.

Aus einer bei mäfsiger Wärme erhaltenen Lösung von Cäsiumperjodat, JO_4Cs, in 60%iger Flufssäure scheidet sich bei ganz

[1] Differenz.

[2] *Z. anorg. Chem.* (1892) **1**, 12.

langsamem Erkalten in reichlicher Menge ein fluoriertes Cäsiumperjodat aus, dessen Analyse zu der obigen Formel führte. Es läfst sich aus Flufssäure der angegebenen Konzentration unzersetzt umkrystallisieren, und bildet farblose, glasglänzende, spitzige Prismen, die an der Luft nur langsam verwittern. Übergiefst man das Salz mit konzentrierter Schwefelsäure, so entweicht Flufssäure. In Wasser löst es sich schwer unter Zersetzung zu einer stark sauren Flüssigkeit; dampft man die Lösung ein, so erhält man das Salz nicht wieder.

Analyse.

Zur Bestimmung des Jods wurde das Salz in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung nach Zusatz von überschüssigem Kaliumjodid mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung gemessen. — Das Fluor wurde teils nach H. Rose,[1] teils nach der Methode von Penfield[2] durch Erhitzen des Salzes mit Quarzpulver und Schwefelsäure, Einleiten des entstandenen Siliciumfluorids in eine mit Alkohol versetzte Lösung von Kaliumchlorid und Titration der hierbei freiwerdenden Salzsäure mit $^1/_{10}$-n. Ammoniaklösung bestimmt. Bei der Fällung des Fluors als Calciumfluorid mufste die Überjodsäure, da Calciumperjodat gleichfalls schwer löslich ist, vorher beseitigt oder zerstört werden. Man entfernt die Überjodsäure durch Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung; das sich hierbei abscheidende braune Silberperjodat wird abfiltriert. Nachdem man dann das überschüssige Silber mit Chlornatrium gefällt hat, schlägt man das Fluor durch Calciumchlorid nieder. Oder man verwandelt die Überjodsäure durch Erhitzen in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd in Jodsäure und fällt dann mit Calciumchlorid. — Das Fluor durch Titration der freien Säure der wässerigen Lösung, wie bei den Fluorjodaten[3] zu bestimmen, war nicht möglich, da kein Salz der Überjodsäure neutrale Reaktion zeigt. — Zur Bestimmung des Cäsiums wurde das Salz mit wässeriger, schwefliger Säure so lange erwärmt, bis alles Perjodat sich zersetzt hatte; dann wurde zur Trockne verdampft und das Cäsiumsulfat geglüht und gewogen. — Das Wasser wurde durch Erhitzen des Salzes mit Bleioxyd im Rohr und Auffangen des Wassers im Chlorcalciumrohr bestimmt.

I. 0.1922 g Substanz verbrauchten 42.1 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 34.8 % J.

0.502 g Substanz lieferten 0.2512 g Cäsiumsulfat = 36.7 % Cs.

0.7452 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation der beim Einleiten des Siliciumfluorids in alkoholischer Kaliumchloridlösung freiwerdenden Salzsäure 10.6 ccm $^1/_{10}$-n. Ammoniaklösung = 8.1 % Fl.

0.6084 g Substanz lieferten 0.0436 g Wasser = 7.2 % H_2O.

---

[1] Fresenius, *Quantitative Analyse* (6. Aufl.) **1**, 429.

[2] *Amer. Chem. Journ.* **1**, 27; *Zeitschr. anal. Chem.* (1882) **21**, 120.

[3] Siehe oben S. 10.

II. 0.2916 g Substanz verbrauchten 63.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 34.7 % J.

0.5926 g Substanz lieferten 0.297 g Cäsiumsulfat = 36.8 % Cs.
0.711 g „ „ 0.1126 g Fluorcalcium = 7.6 % Fl.
0.5508 g „ „ 0.0394 g Wasser = 7.1 % H_2O.

III. 0.2344 g Substanz verbrauchten 51.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 34.6 % J.

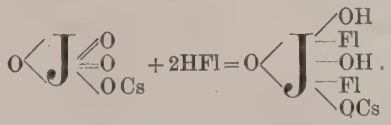
0.9178 g Substanz lieferten 0.1592 g Fluorcalcium = 8.3 % Fl.

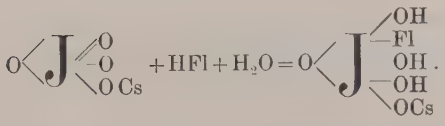
IV. 0.245 g Substanz verbrauchten 53.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 34.7 % J.

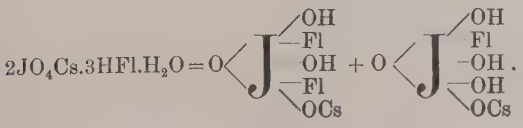
0.6152 g Substanz lieferten 0.0424 g Wasser = 6.9 % H_2O.

	Berechnet für $2JO_4Cs.3HFl.H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
J	= 34.97 %	34.8	34.7	34.6	34.7 %
Cs	= 36.63 „	36.7	36.8	—	— „
Fl	= 7.85 „	8.1	7.6	8.3	— „
H_2O	= 6.21 „	7.2	7.1	—	6.9 „
O	= 14.34 „	13.2[1]	13.8[1]	—	— „
	100.00 %	100.0	100.0 %		

Zu einer einfachen Vorstellung von der Konstitution des beschriebenen Cäsiumfluorperjodats, $2JO_4Cs.3HFl.H_2O$, gelangt man durch die Annahme einer Anlagerung von Fluorwasserstoff und Wasser an das Cäsiumperjodat unter Aufrichtung doppelt an das Jod gebundener Sauerstoffatome. Das Salz, $2JO_4Cs.3HFl.H_2O$, erscheint dann als eine Molekularverbindung von 2 Mol. JO_4Cs, an deren eines 2 Mol. Fluorwasserstoff, und an deren anderes 1 Mol. Fluorwasserstoff und 1 Mol. Wasser sich angelagert haben:

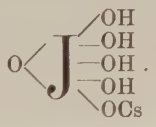






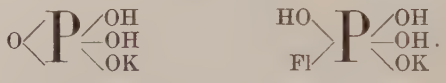
[1] Differenz.

Das Cäsiumfluorperjodat ist dann ein Derivat des wasserhaltigen, nicht bekannten, Cäsiumperjodats:



In einem der beiden verbundenen Moleküle davon wären zwei Hydroxylgruppen, im anderen eine Hydroxylgruppe durch Fluor ersetzt. (Es sei noch hinzugefügt, dafs die gewöhnliche Überjodsäure bekanntlich dasselbe Hydrat vorstellt.)

Derartige fluorierte Salze, welche also durch Anlagerung von Fluorwasserstoff an die Sauerstoffsalze entstanden gedacht werden können, wurden von R. F. Weinland und J. Alfa[1] auch bei den Phosphaten, Sulfaten, Selenaten, Telluraten und Dithionaten einiger Alkalimetalle beobachtet. Es sei von diesen das Kaliumfluorphosphat erwähnt, welches als ein primäres Phosphat erscheint, an das sich 1 Mol. Fluorwasserstoff angelagert hat:



Die Versuche darüber, ob aus einer Lösung von Cäsiumperjodat in schwächerer als 60%iger Flufssäure ein anderes Salz sich ausscheidet, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Das Rubidiumperjodat krystallisiert aus seiner Lösung in 60%iger und in verdünnterer Flufssäure unverändert wieder aus; beim Kaliumsalz war das schon früher festgestellt worden (siehe oben die Einleitung S. 7).

Wie bei den Jodaten, so unterscheidet sich demnach das Cäsium auch bei den Perjodaten in seinem Verhalten gegen Flufssäure von den anderen Alkalimetallen.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* (1899) **21**, 43.

II.

Über einige Doppelsalze vom Ferri- und Aluminiumfluorid mit Fluoriden zweiwertiger Metalle.

Von Doppelsalzen des Aluminiumfluorids mit Fluoriden zweiwertiger Metalle hat Berzelius[1] solche mit Zink-, Nickel- und Kupferfluorid dargestellt. Er beschreibt diese Salze als in langen prismatischen Nadeln krystallisierend; über ihre Zusammensetzung macht er keine Angaben.

Vom Chromifluorid und Vanadintrifluorid hat Petersen[2] Doppelsalze mit Kobalt- und Nickelfluorid der Formel $Cr(V)Fl_3.Ni(Co)Fl_2.7H_2O$ dargestellt. Dieselbe Zusammensetzung besitzen die von Christensen[3] erhaltenen Doppelsalze des Manganifluorids mit Nickel-, Kobalt- und Zinkfluorid.

Doppelsalze des Ferrifluorids mit Fluoriden zweiwertiger Metalle scheinen bis jetzt nicht dargestellt worden zu sein.

Die genauer untersuchten Doppelsalze von Fluoriden dreiwertiger mit Fluoriden zweiwertiger Metalle weisen somit sämtlich die der Formel $\overset{III}{Me}Fl_3.\overset{II}{Me}Fl_2.7H_2O$ entsprechende Zusammensetzung auf.

Diese Doppelsalzform zeigen nun auch die meisten der von mir erhaltenen Doppelsalze des Ferri- und Aluminiumfluorids mit Fluoriden zweiwertiger Metalle, nämlich diejenigen des Ferrifluorids und Aluminiumfluorids mit Ferro-, Nickel-, Kobalt- und Zinkfluorid. Für ihre Bildung ist es gleichgültig, ob die Fluoride im molekularen Verhältnis von 1 : 1 zusammengebracht werden, oder ob eines der beiden Fluoride im Überschufs zugesetzt wird. Auch der gröfsere oder kleinere Gehalt der Lösung an Flufssäure scheint ohne Einflufs zu sein.

Andere Doppelsalzformen wurden dagegen bei den Aluminiumkupferfluoriden beobachtet. Das Aluminiumfluorid bildet mit

---

[1] *Pogg. Ann.* (1824) **1**, 46.
[2] *Journ. pr. Chem.* (1889) [2] **40**, 58.
[3] *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] **35**, 57.

dem Kupferfluorid verschiedene Salze, deren Zusammensetzung den Formeln:

$$AlFl_3.CuFl_2.HFl.8H_2O,$$
$$(AlFl_3)_2.(CuFl_2)_3.18H_2O,$$
$$AlFl_3.2CuFl_2.11H_2O$$

entspricht.

Bei der Bildung dieser Doppelsalze kommen die Mengenverhältnisse der Komponenten und auch der Gehalt der Lösung an Flufssäure in Betracht.

Alle diese Salze zeigen gute Krystallisationsfähigkeit, ganz besonders einige der Aluminiumkupferfluoride. Die Krystalle der Doppelsalzform $\overset{III}{Me}Fl_3.\overset{II}{Me}Fl_2.7H_2O$ bleiben jedoch stets klein, wachsen fast immer zusammen und sind daher nicht gut mefsbar; die einzelnen Individuen sind durchgehends rhomboëderähnlich. Obgleich alle diese Salze bis zu 40 und mehr Prozent Wasser enthalten, verwittern sie doch mit Ausnahme eines Aluminiumkupferfluorids auch bei langem Liegen über Schwefelsäure nicht.

Zur Darstellung der Salze wurde eine Lösung von Aluminium- resp. Ferrihydroxyd in verdünnter Flufssäure mit einer solchen des Karbonats resp. Hydroxyds des betreffenden zweiwertigen Metalles in verdünnter Flufssäure vermischt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur über Ätzkalk verdunsten gelassen. So erhält man schönere Krystallisationen, als wenn man in der Wärme konzentriert und erkalten läfst, wobei sich die Doppelsalze, welche schwerer löslich sind als ihre Komponenten, in Krustenform ausscheiden. Man krystallisiert die Salze aus verdünnter Flufssäure um.

A. Doppelsalze des Ferrifluorids.

1. Ferrifluorid-Ferrofluorid, $FeFl_3.FeFl_2.7H_2O$.

Die Krystallisation dieses Doppelsalzes wird durch die Gegenwart eines Überschusses von Ferrofluorid (dargestellt aus Ferrokarbonat) begünstigt. Ist das Ferrifluorid im Überschufs, so scheidet sich das Salz lediglich in Krystallkrusten aus. Man erhält es übrigens auch aus einer Lösung von Eisenoxydoxydul in Flufssäure, aber wiederum nur in Krustenform.

Das Ferrifluorid-Ferrofluorid bildet erbsengelbe, gut ausgebildete, rhomboëderähnliche Kryställchen. Es ist ziemlich leicht löslich in

verdünnter Flufssäure. Die flufssaure Lösung giebt mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag von Eisenoxydoxydulhydrat. Das Salz verwittert nicht über Schwefelsäure. Es sei noch erwähnt, dafs ein Eisenchloridchlorür der Formel $2FeCl_3.FeCl_2.18H_2O$ von Lefort[1] beobachtet wurde.

Analyse.

Das Gesamteisen wurde nach Oxydation des zweiwertigen Eisens mit Salpetersäure und Verjagen der Flufssäure durch wiederholtes Eindampfen durch Fällung mit Ammoniak bestimmt. — Der Gehalt des Salzes an zweiwertigem Eisen wurde durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt. — Zur Bestimmung des Fluors wurde das Salz mit einem Überschufs von norm. Kalilauge bis zur völligen Zersetzung erwärmt, vom Eisenoxydoxydulhydrat abfiltriert und der nicht verbrauchte Teil der Kalilauge mit norm. Säure zurücktitriert. — Das Wasser wurde bei diesem und den folgenden Salzen durch Erhitzen mit Bleioxyd im Rohr und Auffangen des Wassers im Chlorcalciumrohr bestimmt.

I. 0.2796 g Substanz lieferten 0.1354 g Fe_2O_3 = 33.9 % Fe (gesamt).
0.3136 g „ verbrauchten 29.6 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 ccm = 0.00176 Fe) = 16.6 % Fe (zweiwertig).
0.682 g Substanz verbrauchten 10.0 ccm norm. Kalilauge = 27.8 % Fl.
0.1946 g „ lieferten 0.0744 g H_2O = 38.2 % H_2O.

II. 0.396 g Substanz lieferten 0.1922 g Fe_2O_3 = 34.0 % Fe (gesamt).
0.3442 g „ verbrauchten 32.6 ccm Kaliumpermanganatlösung = 16.6 % Fe (zweiwertig).
0.1446 g Substanz lieferten 0.0562 g H_2O = 38.3 % H_2O.

Berechnet für $FeFl_3.FeFl_2.7H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Fe (gesamt)	= 33.62 %	33.9	34.0 %
Fe (zweiwertig)	= 16.81 „	16.6	16.6 „
Fl	= 28.51 „	27.8	— „
H_2O	= 37.87 „	38.2	38.3 „

2. Ferrifluorid-Nickelfluorid, $FeFl_3.NiFl_2.7H_2O$.

Die Darstellung des Salzes gelingt leicht nach der in der Einleitung angegebenen Methode.

Es bildet kleine, blafsgrüne Krystalle und löst sich in verdünnter Flufssäure schwerer als das vorhergenannte Salz.

Analyse.

Nickel und Eisen wurden durch Fällung des Eisens als basisches Acetat getrennt; die Fällung wurde zweimal wiederholt.

---

[1] *Journ. Pharm.* (1869) [4] **10**, 85.

0.8216 g Substanz lieferten 0.197 g Fe_2O_3 = 16.8 % Fe.
0.8216 g „ „ 0.184 g NiO = 17.6 % Ni.
0.3820 g „ „ 0.1438 g H_2O = 37.6 % H_2O.

Berechnet für $FeFl_3.NiFl_2.7H_2O$:		Gefunden:
Fe	= 16.69 %	16.8 %
Ni	= 17.43 „	17.6 „
H_2O	= 37.58 „	37.6 „
Fl	= 28.30 „	—
	100.00 %	

3. Ferrifluorid-Kobaltfluorid, $FeFl_3.CoFl_2.7H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man, wie oben in der Einleitung angegeben. Da es leichter löslich ist, als die beiden beschriebenen Salze, erhält man es in gröfseren Kryställchen; diese sind rosafarbig.

Analyse.

Kobalt und Eisen wurden durch Fällung des Eisens als basisches Acetat getrennt; die Fällung wurde dreimal wiederholt. — Das Fluor wurde wie beim Ferri-Ferrofluorid bestimmt.

I. 0.3054 g Substanz lieferten 0.075 g Fe_2O_3 = 17.2 % Fe.
0.3054 g „ „ 0.054 g Co = 17.7 % Co.
0.5324 g „ verbrauchten 78.0 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge = 27.8 % Fl.
0.2334 g Substanz lieferten 0.0882 g H_2O = 37.8 % H_2O.
II. 0.2592 g „ „ 0.0986 g H_2O = 38.0 „ H_2O.

Berechnet für $FeFl_3.CoFl_2.7H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Fe	= 16.65 %	17.2 %	—
Co	= 17.58 „	17.7 „	—
Fl	= 28.25 „	27.8 „	—
H_2O	= 37.52 „	37.8 „	38.0 %
	100.00 %	100.5 %	

4. Ferrifluorid-Zinkfluorid, $FeFl_3.ZnFl_2.7H_2O$.

Das Salz wurde nach der in der Einleitung angegebenen Methode dargestellt. Da es in verdünnter Flufssäure schwer löslich ist, erhält man es nur in sehr kleinen Krystallen. Diese sind in dünner Schicht farblos, in dicker schwach rötlich; über Schwefelsäure verwittern sie nicht.

Analyse.

Eisen und Zink wurden durch Fällung des Eisens als basisches Acetat getrennt; die Fällung wurde zweimal wiederholt. — Das Fluor wurde als Cal-

ciumfluorid nach H. Rose[1] bestimmt; dazu wurde das Salz mit Natriumkarbonatlösung bis zu völliger Zersetzung erwärmt, und aus der von den Oxyden abfiltrierten Lösung durch Calciumchlorid ein Gemenge von Calciumfluorid und Karbonat gefällt; mit diesem wurde, wie Rose beschreibt, weiter verfahren.

I. 1.4022 g Substanz lieferten 0.321 g Fe_2O_3 = 16.0 % Fe.
1.4022 g „ „ 0.331 g ZnO = 19.0 % Zn.
0.7494 g „ „ 0.421 g $CaFl_2$ = 27.0 % Fl.
0.1528 g „ „ 0.0572 g H_2O = 37.4 % H_2O.
II. 0.2586 g „ „ 0.0972 g H_2O = 37.6 % H_2O.

Berechnet für $FeFl_3.ZnFl_2.7H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Fe	= 16.35 %	16.0 %	—
Zn	= 19.09 „	19.0 „	—
Fl	= 27.73 „	27.0 „	—
H_2O	= 36.83 „	37.4 „	37.6 %
	100.00 %	99.4 %	

B. Doppelsalze des Aluminiumfluorids.

1. Aluminiumfluorid-Ferrofluorid, $AlFl_3.FeFl_2.7H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde möglichst oxydfreies Ferrokarbonat in verdünnter Flufssäure aufgelöst und dann eine Lösung von Aluminiumfluorid hinzugefügt. (Aluminiumfluorid ist sehr leicht löslich in verdünnter Flufssäure.) Da es nicht gelang, durch Einbringen von blankem Eisenblech in die Flüssigkeit alles Ferrifluorid zu reduzieren, so wurde stets ein Salz erhalten, in welchem ein, allerdings kleiner, Teil des Aluminiums durch dreiwertiges Eisen isomorph vertreten war.

Das Salz bildet grünlich weifse, sehr kleine, rhomboëderähnliche Krystalle. Es oxydiert sich nicht beim Liegen an der Luft und verwittert nicht über Schwefelsäure. Es ist schwer löslich in verdünnter Flufssäure.

Analyse.

Der Gehalt des Salzes an zweiwertigem Eisen wurde durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt. Nach der Oxydation wurde dann das Gesamteisen jodometrisch bestimmt; die Differenz ergab das im Salz vorhandene dreiwertige Eisen. In einer anderen Portion des Salzes wurden nach Oxydation des Eisen mit Salpetersäure Aluminium und Eisen zusammen mit Ammoniak gefällt und vom Gewicht der Oxyde dasjenige des Eisenoxyds (vom Gesamteisen berechnet) abgezogen; der Rest entsprach dem Aluminiumoxyd.

[1] Fresenius, *Quantitative Analyse* (6. Aufl.) **1**, 429.

I. 0.396 g Substanz verbrauchten 41.3 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 ccm = 0.00167 g Fe) = 17.4 % Fe (zweiwertig).
Dieselbe Substanz verbrauchte nach Oxydation des Eisen 13.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 19.6 % Fe (gesamt).
0.6354 g Substanz lieferten 0.2754 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, in 0.6354 g Substanz sind 0.1779 g Fe_2O_3 enthalten, der Rest, 0.0975 g, ist Al_2O_3 = 8.1 % Al.
0.5742 g Substanz lieferten 0.2404 g H_2O = 41.9 % H_2O.
Hiernach verhalten sich

	Al	:	Fe^{III}	:	Fe^{II}	:	H_2O
wie	1	:	0.04	:	1.06	:	7.9,
wie	1.04	:		:	1.06	:	7.9,
oder	1.0	:		:	1.02	:	7.6.

II. 0.4278 g Substanz verbrauchten 44.6 ccm Kaliumpermanganatlösung = 17.4 % Fe (zweiwertig).
Dieselbe Substanz verbrauchte nach Oxydation des Eisen 14.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 19.5 % Fe (gesamt).
0.574 g Substanz lieferten 0.2506 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, in 0.574 g Substanz sind 0.1607 g Fe_2O_3 enthalten, der Rest, 0.0899 g, ist Al_2O_3 = 8.3 % Al.

Berechnet für $AlFl_3.FeFl_2.7H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Al = 8.90 %	8.1 % (+2.2 % Fe^{III})	8.3 % (+2.1 % Fe^{III})
Fe = 18.41 „	17.4 „	17.4 „
Fl = 31.22 „	—	—
H_2O = 41.47 „	41.9 „	—
100.00 %		

2. Aluminiumfluorid-Nickelfluorid, $AlFl_3.NiFl_2.7H_2O$.

Dieses Salz erhält man leicht nach der in der Einleitung angegebenen Methode. Es bildet kleine, grüne, in verdünnter Flufssäure sehr schwer lösliche Kryställchen.

Analyse.

Das Aluminium wurde vom Nickel durch Ausfällen des letzteren aus verdünnter, essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff getrennt.

1.0018 g Substanz lieferten 0.1644 g Al_2O_3 = 8.7 % Al.
1.0018 g „ „ 0.2538 g NiO = 19.9 % Ni.
0.5252 g „ „ 0.218 g H_2O = 41.5 % H_2O.

Berechnet für $AlFl_3.NiFl_2.7H_2O$:	Gefunden:
Al = 8.83 %	8.7 %
Ni = 19.08 „	19.9 „
Fl = 30.96 „	—
H_2O = 41.13 „	41.5 „
100.00 %	

3. Aluminiumfluorid-Kobaltfluorid, $AlFl_3.CoFl_2.7H_2O$.

Dieses Salz läfst sich leicht wie die beschriebenen herstellen. Es besitzt rötlich-weifse Farbe und zeichnet sich durch geringe Löslichkeit sowohl in verdünnter, wie in konzentrierter Flufssäure aus.

Analyse.

Das Kobalt wurde vom Aluminium durch elektrolytische Abscheidung in schwach salpetersaurer Lösung getrennt.

1.1152 g Substanz lieferten 0.1802 g Al_2O_3 = 8.6 % Al.
1.1152 g „ „ 0.214 g Co = 19.2 % Co.
0.5092 g „ „ 0.212 g H_2O = 41.6 % H_2O.

Berechnet für $AlFl_3.CoFl_2.7H_2O$:		Gefunden:
Al	= 8.81 %	8.6 %
Co	= 19.23 „	19.2 „
Fl	= 30.91 „	—
H_2O	= 41.05 „	41.6 „
	100.00 %	

4. Aluminiumfluorid-Zinkfluorid, $AlFl_3.ZnFl_2.7H_2O$.

Dieses Salz bildet farblose, kleine Krystalle.

Analyse.

Das Zink wurde vom Aluminium einmal durch Fällung als Sulfid in essigsaurer Lösung, dann durch elektrolytische Abscheidung in alkalischer Lösung getrennt.

I. 1.0882 g Substanz lieferten 0.184 g Al_2O_3 = 8.96 % Al.
1.0882 g „ „ 0.3438 g ZnS = 21.2 % Zn.
0.2754 g „ „ 0.1096 g H_2O = 40.7 % H_2O.
II. 1.917 g „ „ 0.397 g Zn = 20.7 % Zn.
0.2098 g „ „ 0.0856 g H_2O = 40.8 % H_2O.

Berechnet für $AlFl_3.ZnFl_2.7H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Al	= 8.64 %	8.96 %	—
Zn	= 20.85 „	21.2 „	20.7 %
Fl	= 30.28 „	—	—
H_2O	= 40.23 „	40.7 „	40.8 „
	100.00 %		

5. Aluminiumfluorid-Kupferfluoride.

Es wurden, wie bereits oben erwähnt, drei Doppelsalze vom Aluminiumfluorid mit Kupferfluorid beobachtet, nämlich:

a) $AlFl_3.2CuFl_2.11H_2O$ (krystallisiert in kugeligen Aggregaten),
b) $2AlFl_3.3CuFl_2.18H_2O$ (bildet feldspatähnliche Krystalle),
c) $AlFl_3.CuFl_2.HFl.8H_2O$ (zeigt rhomboëderähnliche Form).

Alle drei Salze sind blau. Man erhält das in kugeligen Aggregaten krystallisierende Salz a aus Lösungen von Aluminiumhydroxyd und Kupferkarbonat in verdünnter Flufssäure, welche auf 1 Mol. Aluminiumfluorid zwei oder mehr Mol. Kupferfluorid enthalten. Auch die ersten Krystallisationen aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Aluminiumfluorid nur 1.5 und 1 Mol. Kupferfluorid enthalten, bestehen zuweilen aus dem Salz a. Dagegen führt ein das Verhältnis $AlFl_3 : CuFl_2 = 1 : 2$ erheblich übersteigender Zusatz von Kupferfluorid nicht zu einem kupferreicheren Salz; immer scheidet sich aus solchen Lösungen das Salz a aus. Ob die Lösungen mehr oder weniger stark flufssauer sind, ist für die Bildung dieses Salzes gleichgültig.

Das in feldspatähnlichen Formen krystallisierende Salz b scheidet sich aus Lösungen aus, welche auf 2 Mol. Aluminiumfluorid genau 3 Mol. Kupferfluorid enthalten. Dieses Salz bildet sich aber nur bei Gegenwart von wenig freier Flufssäure. Sind die Lösungen erheblich flufssauer, so krystallisiert das Salz c aus. Dafs sich gelegentlich das Salz a zuerst aus solchen Lösungen ausscheidet, wurde schon oben erwähnt.

Das in grofsen rhomboëderähnlichen Krystallen auftretende Salz c erhält man aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Aluminiumfluorid 1 Mol. Kupferfluorid und weniger enthalten, vorausgesetzt, dafs die Lösungen genügend flufssauer sind. Ist dies nicht der Fall, so scheidet sich beim Zusammenbringen der Lösungen ein amorpher, weifser Niederschlag aus, der den qualitativen Reaktionen zufolge Aluminium und Kupfer enthielt. Vermehrter Zusatz von Aluminiumfluorid veranlafst nicht die Ausscheidung eines kupferärmeren Salzes. Andererseits erhält man, wie schon angegeben, das Salz c auch aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Aluminiumfluorid mehr als 1 und weniger als 2 Mol. Kupferfluorid enthalten, wenn diese Lösungen stark flufssauer sind.

a) $AlFl_3.2CuFl_2.11H_2O$.

Dieses Salz bildet blaue, kugelförmige Aggregate, welche aus einzelnen Krystallblättchen zusammengesetzt erscheinen. Es verwittert nicht über Schwefelsäure; in verdünnter Flufssäure ist es ziemlich schwer löslich.

Analyse.

Das Kupfer wurde bei diesen Salzen vom Aluminium durch elektrolytische Abscheidung aus schwach salpetersaurer Lösung getrennt. — Das Fluor wurde nach der Methode von PENFIELD[1] bestimmt.

I.	0.5606 g	Substanz lieferten	0.1448 g Cu = 25.83 % Cu.
	0.5606 g	„ „	0.06 g Al_2O_3 = 5.7 % Al.
	0.6608 g	„ „	0.2758 g H_2O = 41.7 % H_2O.
II.	0.843 g	„ „	0.218 g Cu = 25.86 % Cu.
	0.843 g	„ „	0.087 g Al_2O_3 = 5.5 % Al.
	0.4858 g	„ „	0.2024 g H_2O = 41.6 % H_2O.
III.	0.6108 g	„ „	0.1578 g Cu = 25.84 % Cu.
	0.6108 g	„ „	0.068 g Al_2O_3 = 5.9 % Al.
	0.451 g	„ „	0.1868 g H_2O = 41.4 % H_2O.
IV.	0.531 g	„ „	0.138 g Cu = 25.99 % Cu.
	0.531 g	„ „	0.0588 g Al_2O_3 = 5.9 % Al.
	0.5858 g	„ „	0.242 g H_2O = 41.5 % H_2O.

Berechnet für $AlFl_3.2CuFl_2.11H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Al	= 5.58 %	5.7	5.5	5.9	5.9 %
Cu	= 26.16 „	25.83	25.86	25.84	25.99 „
Fl	= 27.40 „	—	—	—	—
H_2O	= 40.86 „	41.7	41.6	41.4	41.5 „
	100.00 %				

b) $2AlFl_3.3CuFl_2.18H_2O$.

Das Salz bildet tiefblaue, dicke, flache Prismen von ähnlicher Begrenzung, wie sie die Feldspate zeigen. Die einzeln auftretenden Krystalle werden bis zu $^1/_2$ cm lang. Sie verwittern nicht über Schwefelsäure.

Analyse.

I.	0.586 g	Substanz lieferten	0.0784 g Al_2O_3 = 7.09 % Al.
	0.586 g	„ „	0.1362 g Cu = 23.24 % Cu.
	0.4918 g	„ „	0.205 g H_2O = 41.7 % H_2O.
II.	0.6562 g	„ „	0.0872 g Al_2O_3 = 7.04 % Al.
	0.6562 g	„ „	0.153 g Cu = 23.32 % Cu.
III.	0.561 g	„ „	0.1308 g Cu = 23.32 % Cu.

Berechnet für $2AlFl_3.3CuFl_2.18H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
Al	= 6.8 %	7.09	7.04	— %
Cu	= 23.89 „	23.24	23.32	23.32 „
Fl	= 28.61 „	—	—	—
H_2O	= 40.70 „	41.7	—	— „
	100.00 %			

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* (1882) **21**, 120.

Die zu hohen Werte für Aluminium und die zu niedrigen für Kupfer rühren von einer schwer zu vermeidenden Verunreinigung des Salzes mit Salz c her.

c) $AlFl_3.CuFl_2.HFl.8H_2O$.

Dieses Salz bildet grofse, blaue, gut ausgebildete, rhomboëderähnliche Krystalle. Sie verwittern rasch an der Luft unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser und Fluorwasserstoff; ihre Form behalten sie aber auch bei langem Liegen.

Analyse.

I. 0.7934 g Substanz lieferten 0.1196 g Al_2O_3 = 8.0 % Al.
0.7934 g „ „ 0.145 g Cu = 18.28 % Cu.
0.5342 g „ „ 0.2364 g H_2O = 44.5 % H_2O.
0.1398 g „ verbrauchten zur Neutralisation der beim Einleiten des Siliciumfluorids in alkoholische Kaliumchloridlösung freiwerdenden Salzsäure 7.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Ammoniaklösung = 32.3 % Fl.

II. 1.1676 g Substanz lieferten 0.1676 g Al_2O_3 = 7.6 % Al.
1.1676 g „ „ 0.2118 g 18.23 % Cu.
0.4 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation der beim Einleiten des Siliciumfluorids in alkoholische Kaliumchloridlösung freiwerdenden Salzsäure 22.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Ammoniaklösung = 32.3 % Fl.
0.5604 g Substanz lieferten 0.2474 g H_2O = 44.1 % H_2O.

III. 0.7914 g „ „ 0.145 g Cu = 18.32 % Cu.

Berechnet für $AlFl_3.CuFl_2.HFl.8H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
Al	= 7.74 %	8.0	7.6	— %
Cu	= 18.14 „	18.28	18.23	18.32 „
Fl	= 32.60 „	32.30	32.30	— „
H_2O	= 43.80 „	44.6	44.1	— „

Die von Berzelius, wie in der Einleitung S. 17 erwähnt, erhaltenen prismatischen Doppelsalze des Aluminiumfluorids mit Zink-, Nickel- und Kupferfluorid (ihre Zusammensetzung teilt Berzelius nicht mit) konnte ich bei meinen Untersuchungen nicht beobachten. Sie scheinen demnach unter anderen Bedingungen zu entstehen, als bei der Darstellung der beschriebenen Salze eingehalten wurden.

Ein anschauliches Bild von der Konstitution dieser Doppelsalze läfst sich dadurch gewinnen, dafs man sie als Aluminate, resp. Ferrite betrachtet, deren Sauerstoff durch Fluor ersetzt ist, d. h. dafs man sie, wie P. Groth[1] die Kryolithe, als Salze einer hypothetischen Aluminium- resp. Ferrifluorwasserstoffsäure, $Al(Fe)Fl_6H_3$,

[1] Tabell. Übersicht d. Mineral. (4. Aufl. 1892), S. 52.

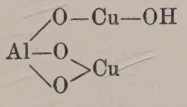
ansieht. Sie reihen sich so den Salzen der Borfluorwasserstoffsäure und der Kieselfluorwasserstoffsäure an.

Das vom Kupferfluorid beobachtete Doppelsalz der Formel $(AlFl_3)_2.(CuFl_2)_3.18H_2O$ erscheint so als ein Salz der Säure $AlFl_6H_3$, in der sämtliche Wasserstoffatome durch Kupfer ersetzt sind, $(AlFl_6)Cu_3.18H_2O$, und wäre als Kupferorthofluoraluminat zu bezeichnen.

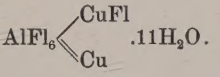
Das Aluminiumkupferfluorid der Formel $AlFl_3.CuFl_2.HFl.8H_2O$ wäre sodann ein sekundäres Salz dieser Säure, nämlich $AlFl_6CuH.8H_2O$ — wohl die einfachste Annahme über die Konstitution dieses sauren Salzes.

Ferner würde sich die am häufigsten auftretende Form $\overset{III}{Me}Fl_3.\overset{II}{Me}Fl_2.7H_2O$, welche von anderen Autoren auch beim Chromi- und Manganifluorid beobachtet wurde (siehe oben die Einleitung S. 17), von einer fluorierten Pyrosäure, $\overset{III}{Me}_2O_5H_4$, nämlich $\overset{III}{Me}_2Fl_{10}H_4$ oder $\overset{III}{Me}Fl_5H_2$, ableiten. So wäre z. B. das Aluminium- resp. Ferrinickelfluorid, $Al(Fe)Fl_5Ni.7H_2O$, als Nickelpyrofluoraluminat, resp. Nickelpyrofluorferrit anzusehen.

Was endlich das Aluminiumkupferchlorid, $AlFl_3.2CuFl_2.11H_2O$, betrifft, so müfste es als basisches Salz der Formel



aufgefafst werden, dessen Sauerstoffatome und Kupferhydroxylgruppe durch Fluor ersetzt sind:



München, Laboratorium für angew. Chemie der kgl. Universität.